

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 L 71/12	L Q M	9167-4 J	
C 0 8 G 65/48	M Q U	9167-4 J	
C 0 8 K 5/3415			

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 7 頁)

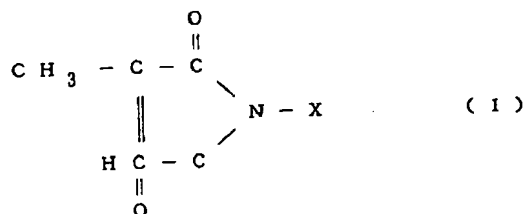
(21)出願番号 特願平6-502896  
 (86)(22)出願日 平成5年(1993)6月29日  
 (85)翻訳文提出日 平成6年(1994)12月28日  
 (86)国際出願番号 P C T / E P 9 3 / 0 1 6 7 0  
 (87)国際公開番号 W O 9 4 / 0 1 4 8 5  
 (87)国際公開日 平成6年(1994)1月20日  
 (31)優先権主張番号 9 2 2 0 1 9 6 7 . 4  
 (32)優先日 1992年7月1日  
 (33)優先権主張国 欧州特許機構 (E P)  
 (81)指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, U S

(71)出願人 アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノ  
 ートシャップ  
 オランダ国、6824 ビーエム アンヘム、  
 フェルベルウェヒ 76  
 (72)発明者 ジェレニック、ジェルネ  
 オランダ国、7433 シーエー シャルカ  
 ー、ド ボッテリー 15  
 (72)発明者 タルマ、アウケ、ゲラルダス  
 オランダ国、7437 エーティー バスメ  
 ン、ボラクストラート 34  
 (72)発明者 ホベ、ピーター  
 オランダ国、7391 エイチエル トウェ  
 ロ、エスドーンラーン 3  
 (74)代理人 弁理士 松井 光夫

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性する方法

## (57)【要約】

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性する方法において、該樹脂組成物の融点より上でありかつ減成温度より下の温度において、該樹脂組成物の熔融粘度を低下させるのに有効な量のシトラコンイミド系化合物の存在下で方法を実施し、該シトラコンイミド系化合物は式(1)



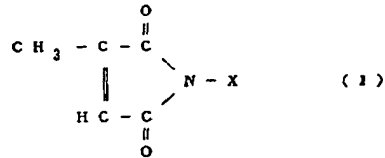
により示され、ここでXは水素、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>18</sub>アルケニル基、C<sub>2</sub>～C<sub>18</sub>アルキニル基、C<sub>3</sub>～C<sub>18</sub>シクロアルキル基、C<sub>3</sub>～C<sub>18</sub>シクロアルケニル基、C<sub>3</sub>～C<sub>18</sub>シクロアルキニル基、C<sub>6</sub>～C<sub>18</sub>アリール基、C<sub>7</sub>～C<sub>30</sub>アラルキル基、C<sub>7</sub>～C<sub>30</sub>アルカリール基、及びC<sub>7</sub>～C<sub>30</sub>アルケンアリール基より成る

群から選ばれ、これら基のいずれも線状又は分枝状であることができ、かつ1以上のアミノ、カルボキシ、シアノ、ハロゲン、エステル、オキシラン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないことができる。また、官能基含有シトラコンイミド系化合物での変性により、樹脂組成物中に官能基が導入される。

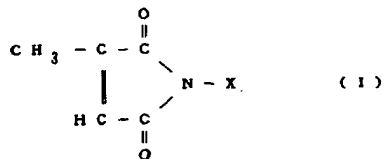
## 請求の範囲

1. ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性する方法において、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を、該樹脂組成物の融点より上でありかつ融成温度より下の温度において、該樹脂組成物の熔融粘度を有意に低下させるのに有効な量のシトラコンイミド系化合物と反応させることを特徴とし、該シトラコンイミド系化合物は

式(1)



により示され、ここでXは水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルキニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルケニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキニル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アラルキル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルカリール基、及び $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルケンアリール基より成る群から選ばれ、これら基のいずれも鎖状又は分枝状であることができ、かつ1以上のアミノ、カルボキシ、シアノ、ハロゲン、エステル、オキシラン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないところの方法。



(ここでXは水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルキニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルケニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキニル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アラルキル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルカリール基、及び $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルケンアリール基より成る群から選ばれ、これら基のいずれも鎖状又は分枝状であることができ、かつ1以上のアミノ、カルボキシ、シアノ、ハロゲン、エステル、オキシラン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないことができる)。

2. Rが $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アラルキル又は $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルカリール基である請求項1の方法。
3. Rが $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルケニル基である請求項1の方法。
4. ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がスチレン系物質を1:20~20:1の比で更に含んでいる請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。
5. ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がポリアミドを更に含む請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。
6. シトラコンイミド系化合物が、組成物中のポリマー化合物の合計重量に基づいて0.1~20重量%の量である請求項1~5のいずれか一つに記載の方法。
7. 変性された樹脂組成物が有効量のフリーラジカル開始剤を用いて架橋される請求項3の方法。
8. 請求項1~7のいずれか一つに記載の方法により作られた、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物。
9. 請求項8に従う変性されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物の少くとも一種を含む成形品。
10. ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性するために、下記式(1)で示されるシトラコンイミド系化合物を用いる方法。

9月 4日 第1000号

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物  
を変性する方法

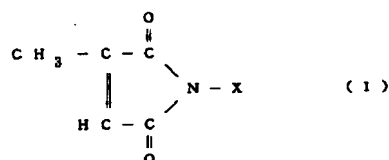
本発明は、シトラコンイミド化合物の存在下でポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性する方法、該樹脂組成物の変性においてシトラコンイミド化合物を用いる方法、本方法により変性された樹脂組成物、及び変性樹脂組成物を含む物品に関する。本発明方法の主な利点は、樹脂組成物のマルトフロー特性の改善である。

ポリフェニレンエーテル樹脂は、比較的高い熔融粘度と融点を持つ高性能エンジニアリング熱可塑性樹脂である。それらは、高温耐性を要求する多くの工業用途に有用であり、フィルム、繊維及び成形品へと形成されうる。しかし、ポリフェニレンエーテル樹脂が大きな欠点を有することが知られている。この樹脂の高い熔融粘度及び融点の故に、それらは高い成形温度及び成形圧力を必要とする。このことは、熔融加工において困難さをもたらす。従って、これら樹脂自体又は組成物の熔融流動特性を改善する試みがなされてきた。

たとえば、ヨーロッパ特許出願EP 0 257 486号は、ポリフェニレンエーテル樹脂の流動特性を改善するための方法においてマレイミドの使用を開示する。ヨーロッパ特許出願EP 0 121 974号は、押出条件下におけるポリフェニレン

エーテル樹脂の分子量の増大を抑制するためにマレイミドを用いることを開示する。明細書中の実施例は、変性された場合におけるポリフェニレンエーテル樹脂の熔融粘度の低下を示す。また、チバら、*Int. Pol. Sci. Techn.*, 第16巻, №3, 1989, pp25~30は、マレイミドがポリフェニレンオキサイドの熔融流動特性に影響することを開示する。しかし、この文献によると、マレイミドは熔融混合プロセスの間にポリフェニレンオキサイドとのグラフト反応を行わない。

本発明に従い、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性する方法において、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を、該樹脂組成物の融点より上でありかつ減成温度より下の温度において、該樹脂組成物の熔融粘度を有意に低下させるのに有効量のシトラコンイミド系化合物と反応させることを特徴とし、該シトラコンイミド系化合物は式(1)



により示され、ここでXは水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルキニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルケニル基、

のみが、その特許明細書で例証されている変性剤である。これら化合物は、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の変性において十分に機能しないことが、今見出された。

米国特許第 4,654,405号明細書で示唆された種々の可能な変性剤のうち、シトラコンイミド類が、変性された樹脂の熔融流動特性を著しく改善する能力の故に、他の化合物よりも著しく優れていることを我々は見出した。また、ある官能基含有シトラコンイミド類は、熔融流動特性の改善に加えて、樹脂を官能化するために使用できることを我々は見出した。

VO 87/00540 号公報は、ポリフェニレンエーテル樹脂の官能化のために、官能化マレイミドの使用を開示する。官能化プロセスの間の熔融粘度の低下は示唆されていない。また本発明のシトラコンイミド類の使用も示唆されていない。

最後にドイツ特許出願DE 35 40 119号は、マレイミド化合物によるポリフェニレンエーテル樹脂の変性を記述する。広い式はシトラコンイミド化合物を包含するけれど、それらは特に開示されていない。また例示されていない。また、ポリスチレンなしのポリフェニレンエーテル樹脂はマレイミド化合物の存在下で架橋され、熔融粘度の増大をもたらすと述べられている。従って、その特許出願は、本発明とは逆の方向へと教示している。

シトラコンイミド類は、公知の化合物であり、下記文献に開示された方法のいずれによっても調製できる。Lehts, N. B.ら、*J. Org. Chem.*, 25 巻, p 1012 (1960); Paschen, G. V. & Tinsman, D., *Makromol. Chem. Chem.*, 27巻, p 112 (1964); 及び Oishi, T., *Polymer Journal*, 12巻, №11, pp 799~807 (1980)。これらの開示は、引用することにより本明細書に組み込まれるものとする。

$\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキニル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アラキル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルカリール基、及び $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルケンアリール基より成る群から選ばれ、これら基のいずれも鎖状又は分枝状であることができ、かつ1以上のアミノ、カルボキシ、シアノ、ハロゲン、エステル、オキシラン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないところの方法が提供される。該シトラコンイミド系化合物の使用は、非変性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物及び従来知られている変性剤で変性されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物と比べて、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物の熔融流動特性の改善をもたらす。

本発明の変性方法の第2の利点は、官能基含有シトラコンイミド系化合物での変性によりポリフェニレンエーテル樹脂組成物中に官能基を導入することである。

米国特許第 4,654,405号明細書は、ポリフェニレンエーテル樹脂を、カルボン酸基を含むエチレン性不飽和化合物と熔融加工することによるポリフェニレンエーテル樹脂のカルボキシル化を開示する。そのような化合物の例は、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルコン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸など、ならびにそれらのカルボン酸、エステル、アミド及びイミド前駆体、すなわちマレイン酸、イタコン酸、フマル酸、ジメチルマレエート、マレイミド、テトラヒドロフタルイミドなどを包含する。無水マレイン酸、イタコン酸及び無水コハク酸

aschen, G. V. & Tinsman, D., *Makromol. Chem. Chem.*, 27巻, p 112 (1964); 及び Oishi, T., *Polymer Journal*, 12巻, №11, pp 799~807 (1980)。これらの開示は、引用することにより本明細書に組み込まれるものとする。

適当なシトラコンイミド類は、シトラコンイミド、及び置換シトラコンイミド類たとえばN-(1-ブチル)シトラコンイミド、N-ペンチルシトラコンイミド、N-(4-デシル)シトラコンイミド、N-(オクタデシル)シトラコンイミド、N-(3-クロロプロピル)シトラコンイミド、N-カルボキシメチルシトラコンイミド、2-シトラコンイミド酢酸、2-シトラコンイミドプロピオン酸、2-シトラコンイミド-3-メチルブタン酸、N-5-カルボキシペンチルシトラコンイミド、2-シトラコンイミドコハク酸、N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)シトラコンイミド、2-シトラコンイミド-1,2-エポキシプロパン、N-1-ブチルトリオールシトラコンイミド、N-2-ヒドロキシエチルシトラコンイミド、N-(アリル)シトラコンイミド、N-(オレイル)シトラコンイミド、N-(フルフリル)シトラコンイミド、1-シトラコンイミド-2-フェニルプロパン、N-(フェニル)シトラコンイミド、N-ベンジルシトラコンイミド、2-シトラコンイミド-4-メチルフェノール、N-(4-プロモフェニル)シトラコンイミド、4-シトラコンイミドアセチルベンゼン、N-4-カルボキシフェニルシトラコンイミド、4-シトラコンイミドニトロベンゼン、4-シトラコンイミド

ミドフェノール、2-シトラコンイミドイソプロピルベンゼン、2-シトラコンイミド-1-メチルエチルベンゼン、2-シトラコンイミド-グルタル酸、N-エトキシカルボニルアミノシトラコンイミド、N-(4-フェニルアミノフェニル)シトラコンイミド、N-ジフェニルメチルシトラコンイミド、N-ジフェニルプロピルシトラコンイミド、及びこれらの組合せを包含するが、これに限定されない。ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に、シトラコンイミド系化合物のための先驱体を加えることによりシトラコンイミドをインサイツに形成することも可能である。たとえば、N-(1-ブチル)シトラコンイミドの代りに、無水シトラコン酸と1-ブチルアミン、又はN-(1-ブチル)シトラコン酸アミド。

好ましくは、シトラコンイミド系化合物は、RがC<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アリール、C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>アラルキル又はC<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>アラルキル基であるところの群から選ばれる。より好ましくは、シトラコンイミド系化合物がN-ベンジルシトラコンイミド又はN-フェニルシトラコンイミドである。

本発明の別の実施態様において、RはC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>アルケニル基でありうる。好ましくは、シトラコンイミド系化合物は、N-アリルシトラコンイミドである。N-アルケニルシトラコンイミド系化合物の使用は、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の熔融流動特性の改善をもたらす、得られる変性された樹脂はシトラコンイミド系化合物中のN-アルケニル基に由来する不飽和基を有する。従って、こ

240~300℃である。外部加熱と共に高い剪断プロセスの適用は、成分の完全混合、ポリマー成分の熔融を達成し、そしてシトラコンイミド系化合物と樹脂組成物の相互作用を達成するために必要な条件を提供する。

ポリフェニレンエーテル樹脂は、高融点物質であり、完全に熔融混合することが困難である。従って、熔融加工の成功のために、高剪断混合装置たとえば一軸又は二軸コンパウンド用押出機が一般に好ましい。そのような装置、特に二軸コンパウンド用押出機は、高剪断及び完全混合によりポリフェニレンエーテル樹脂を迅速に加工でき、短い滞留時間を可能にする。これら樹脂組成物をコンパウンドするために、加熱ロールミル、パンバリーミキサーなどを用いることもできるが、長い混合時間を必要とするかも知れない。このことは、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の架橋、ゲル化、及び/又は酸化をもたらす。従って、これら装置は、そのような不都合な結果を避けるための注意が払われた場合に、本発明の目的のために用いられる。

ポリフェニレンエーテル樹脂は、公知の化合物であり、たとえば米国特許第 3,308,874号、第 3,306,875号、第 3,257,357号及び第 3,257,358号明細書に記載されている。ポリフェニレンエーテル樹脂とは、ホモポリマー及び/又はコポリマーを包含すると理解すべきである。ポリフェニレンエーテル樹脂は、たとえばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-

の変性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、変性に就いて、たとえばフリーラジカル開始剤の存在下で架橋されることができる。

本発明で用いられるシトラコンイミド系化合物は、組成物中のポリマー成分の合計重量に対して 0.1~20重量%、好ましくは、0.5~5.0 重量%の量で存在する。

本発明の変性方法の条件は、大体において慣用であり、当該分野で知られている。本発明は、熔融流動特性の改をもたす変性剤としてシトラコンイミド系化合物の選択にあり、またポリフェニレンエーテル樹脂組成物の官能化にある。条件は、下記のようなものであることができる。

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物及びシトラコンイミド系化合物は、慣用の熔融コンパウンド用装置たとえばコンパウンド用押出機などの中で一緒にされ、熔融加工されることができる。フェニレンエーテル樹脂組成物を熔融混合し、次にこれにシトラコンイミド系化合物を加える(たとえば射出成形プロセスにおいて)ことができるが、最も実用的かつ簡便な加工方法は、成分を完全にドライブレンドして成分の良く混合された完全な分散を作り、次にドライブレンド物を押出機に通して熔融混合し、押出物を冷却し、切断してペレット又はタブレットとすることである。ドライブレンドは、室温ないしポリフェニレンエーテル樹脂組成物の融点より下の温度で実施できる。押出温度は、樹脂組成物の融点と減成温度(劣化温度)との間の範囲であり、好ましくは170~350℃、より好ましくは

プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、又はこれらとたとえば2,3,8-トリメチルフェノールとのコポリマーでありうる。

本発明に従うポリフェニレンエーテル樹脂組成物はまた、スチレン系物質たとえばポリスチレン又はゴム変性ポリスチレンを含むことができる。他の適当なスチレン系物質は、置換されたスチレン系化合物から誘導されるポリマー及びスチレン系コポリマーたとえばスチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、及びスチレン-アクリロニトリル-ブタジエンターポリマーである。ポリフェニレンエーテル樹脂は、任意の比でスチレン系物質と一緒にされうる。好ましくは、ポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン系物質の比は、1:20~20:1、より好ましくは1:5~10:1である。

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物はまた、ポリアミドを含むことができる。ポリアミドは、ナイロン樹脂を包含し、脂肪族ポリラクタムたとえばポリカプロラクタム(ナイロン-6)及びより高級な同族体たとえばナイロン-11及びナイロン-12、及び脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸から形成されるポリアミドたとえばポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン-6, 10)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン-6, 6)などを包含する。有用なポリアミドの更なる例は、非晶質ならびに結晶質のもの、

強化ポリアミド、及び芳香族-脂肪族コポリマー、ターポリマー、テトラポリマーを包含する。この場合、用いられるポリフェニレンエーテル樹脂は、公知の方法に従ってたとえば無水マレイン酸により予め変性される。この変性は、樹脂をポリアミドと相容性にする。しかし、この変性は、ポリフェニレンエーテル樹脂又は組成物の熔融流動特性の改善をもたらさない。本明細書の比較例が示すように、無水マレイン酸によるポリフェニレンエーテル樹脂の変性は、粘度の増大をもたらす、これは熔融流動特性の悪化を意味する。

上記の成分に加えて、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物はまた、該樹脂と組合せて有用であると知られている補助物質、たとえば衝撃強度を改善する物質たとえばブロックコポリマー、ポリフェニレンエーテル樹脂に防炎性を与える物質、及びフィラーたとえばガラス繊維、静電防止剤、顔料などを含むことができる。

本発明を、下記の実施例により更に説明するが、実施例はいかなる様式においても本発明を限定するものではない。発明の範囲は、添付の請求の範囲により決められるべきである。

#### 実施例

##### 材料

材料は、ポリフェニレンエーテル樹脂の 100部当りの部 (phr) で示される。

##### ポリフェニレンエーテル樹脂

M C I - D P h M =

N - ジフェニルメチルシトラコンイミド

M C I - D P P =

N - ジフェニルプロピルシトラコンイミド

M C I - D =

N - ドデシルシトラコンイミド

N P M I =

N - フェニルマレイミド

N B M I =

N - ベンジルマレイミド

D B M =

ジブチルマレイエート

M A H =

無水マレイン酸

M A I C =

N - オクタデシルマレイン酸アミド

##### 開始剤

P x 30 = 2,3 - ジメチル - 2,3 - ジフェニルブタン  
(Perkadox (商標) 30、アクゾケミカルズ製)

##### P P E 組成物のコンパウンディング

特記なき限り、組成物の良好な均一性を保証すべく P P E は変性剤と重畳で 5 ~ 15 分間ドライブレンドされた。

##### P P E 組成物の変性

種々の変性剤による P P E 組成物の変性は、ロールセンサーを含む Rheovix 500 混合チャンバーを備えられた Bath

P P E =

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)

(P P E 800、

ゼネラルエレクトリックプラスチック製)

##### 変性剤

N P C I =

N - フェニルシトラコンイミド

N B C I =

N - ベンジルシトラコンイミド

M C I - O D =

N - オクタデシルシトラコンイミド

M C I - A =

N - アリルシトラコンイミド

M C I - D P =

N - (2,3-ジヒドロキシプロピル) シトラコンイミド

M C I - C M =

N - カルボキシメチルシトラコンイミド

M C I - C P =

N - 5 - カルボキシペンチルシトラコンイミド

M C I - C P h =

N - 4 - カルボキシフェニルシトラコンイミド

M C I - G A =

2 - シトラコンイミドグルタル酸

M C I - D P A =

N - (4-フェニルアミノフェニル) シトラコンイミド

e Rheocord System 40を用いて実施された。反応時間は、30rpm、290℃で15分間であった。最終トルクは、15分後に測定された。

##### 実施例 1 ~ 6 及び比較例 A ~ D

P P E が、従来技術に従うマレイミド系化合物及び本発明に従うシトラコンイミド系化合物により変性された。表 1 の結果から判るように、シトラコンイミド系化合物の使用は、マレイミド系化合物の使用に比べて、最終トルクのより大きな減少、すなわち P P E の熔融流動性の改善をもたらす。

表 1

実施例 番 号	組 成	変性剤 濃 度 (phr)	溶融粘度	
			最終トルク (Nm)	減少 (%)
対 照	P P E	—	13.03	0
A	P P E + N P M I	0.43	12.33	5.4
1	P P E + N P C I	0.42	10.34	20.6
2	P P E + N B C I	0.50	10.63	18.4
B	P P E + N P M I	1.30	10.65	18.8
C	P P E + N B M I	1.40	9.30	32.1
3	P P E + N P C I	1.40	8.28	52.0
4	P P E + N B C I	1.51	8.35	51.3
D	P P E + N P M I	2.50	5.47	58.0
5	P P E + N P C I	2.50	3.68	71.8
6	P P E + N B C I	2.81	4.07	68.8

## 比較例 E ~ I

N-フェニルシトラコンイミド(NPCCI)によるPPEの変性を、従来技術の他の変性剤すなわちジブチルマレエート(DBM)及び無水マレイン酸(MAH)によるPPEの変性と比較した。表2の結果が示すように、ジブチルマレエートによるPPEの変性は、シトラコンイミドによるPPEの変性に比べて最終トルクのより小さい減少を結果した。無水マレイン酸の使用は、最終トルクの増大を

もたらし、粘度の増大(すなわちPPEの溶融流動性の悪化)を意味する。

表 2

実施例 番 号	組 成	変性剤 濃 度 (phr)	溶融粘度	
			最終トルク (Nm)	減少 (%)
対 照	P P E	—	13.03	0
1	P P E + N P C I	0.42	10.34	20.6
E	P P E + D B M	0.51	11.13	14.7
F	P P E + M A H	0.74	14.82	増大
3	P P E + N P C I	1.40	8.28	52.0
G	P P E + D B M	1.53	8.29	36.8
H	P P E + M A H	1.37	14.01	増大
5	P P E + N P C I	2.50	3.68	71.8
I	P P E + D B M	2.88	5.85	54.3

## 実施例 7 ~ 9

PPEに官能化シトラコンイミド系化合物を加えることによりPPEを変性した。表3の結果は、最終トルクが官能化シトラコンイミド系化合物での変性により著しく減少したことを示す。これら官能化シトラコンイミド系化合物はまた、それらが変性PPE中に官能基を導入するという更なる利点を与える。

表 3

実施例 番 号	組 成	変性剤 濃 度 (phr)	溶融粘度		官 能 基
			最終トルク (Nm)	減少 (%)	
対 照	P P E	—	13.03	0	—
7	P P E + M C I - D P	1.29	8.04	38.3	ヒドロキシル
8	P P E + M C I - D P	2.59	7.75	40.5	ヒドロキシル
9	P P E + M C I - C M	1.37	11.71	10.1	酸

## 実施例10及び比較例J

PPEをN-アリルシトラコンイミドで変性し(実施例10a)、そして続いて開始剤としてP×30を用いて架橋した(実施例10b)。表4の結果は、PPE中のP×30単独は、PPEの溶融粘度における増大に全く影響力を持たない(比較例J)ことを示す。しかし、PPEの変性におけるN-アリルシトラコンイミドの使用は、溶融粘度の著しい減少を結果する。続いて、P×30の添加は、溶融粘度の増大を示し、PPEにグラフトされたシトラコンイミド化合物のアリル基がP×30により架橋されたことを示す。

表 4

実施例 番 号	組 成	P×30/ MCI-A濃度 (phr)	溶融粘度	
			最終トルク (Nm)	減少 (%)
対 照	P P E	—	13.03	0
J	P P E + P × 30	2.38	11.44	12.2
10a	P P E + M C I - A	2.11	7.84	39.8
10b	P P E + P × 30	2.38	30.59	X

X=架橋された

## 実施例 11 ~ 12

PPEとポリスチレン(PS)のブレンド(1:1)及びPPEとポリアミド(PA)(Noryl(商標)GTX、ゼネラルエレクトリックプラスチック製)のブレンドが、本発明に従いN-フェニルシトラコンイミドにより変性された。表5の結果から判るように、PPEを含むブレンドにおけるシトラコンイミド化合物の使用は、最終トルクの減少を結果し、従って、PPE組成物の溶融流動性の改善をもたらす。

表 5

実施例 番 号	組 成	変性剤 濃 度 (phr)	溶融粘度	
			最終トルク (Nm)	減少 (%)
対照1	P P E / P S	—	3.42	0
11	P P E / P S + N P C I	2.50	2.04	40.4
対照2	Noryl GTX	—	1.91	0
12	Noryl GTX + N P C I	2.50	0.90	52.9

## 実施例 13 ~ 15 及び 比較例 K

PPEを、シトラコンイミド系化合物、官能化シトラコンイミド系化合物及び従来技術の変性剤で変性した。表6の結果は、最終トルクが、従来技術の変性剤の使用に比べて、シトラコンイミド系化合物(官能化されている又はされていない)での変性により著しく減少されることを示している。官能化シトラコンイミド系化合物は、変性されたPPE中に官能基を導入するという更なる利点を与えることも示されている。

表 6

実施例 番号	組 成	変性剤 濃 度 (phr)	熔融粘度		官能基
			最終トルク (Nm)	減少 (%)	
対 照	PPE	—	12.23	0	—
13	PPE+MCI-CPH	2.50	3.48	55.0	酸
14	PPE+MCI-CP	2.50	6.17	49.6	酸
15	PPE+MCI-GA	2.50	9.3 *	24.0	酸
16	PPE+MCI-OD	2.50	5.97	56.1	—
K	PPE+MAIC	2.50	10.65	12.9	酸

\* = 5分時点で測定されたトルク

## 実施例 17~20

PPEを、シトラコンイミド系化合物及び官能化シトラコンイミド系化合物で変性した。表7の結果は、最終トルクがシトラコンイミド系化合物（官能化されている又はされていない）での変性により著しく減少されることを示している。官能化シトラコンイミド化合物が、変性されたPPE中に官能基を導入するという更なる利点を与えることも示されている。

表 7

実施例 番号	組 成	変性剤 濃 度 (phr)	熔融粘度		官 能 基
			最終トルク (Nm)	減少 (%)	
対 照	PPE	—	13.63	0	—
17	PPE+MCI-D	1.51	6.7	48.8	—
18	PPE+MCI-DPhM	1.51	8.3	38.3	—
19	PPE+MCI-DPP	1.51	7.3	44.0	—
20	PPE+MCI-DPA	1.51	4.3	67.0	フェニル-アミン

## 実施例 21~22

変性の前にPPEとシトラコンイミド系化合物を160℃で1時間、空气中でドライブレンドした。表8の結果は、最終トルクが、対照と比べてシトラコンイミド系化合物での変性により著しく減少されることを示す。

表 8

実施例 番号	組 成	変性剤 濃 度 (phr)	熔融粘度	
			最終トルク (Nm)	減少 (%)
対 照	PPE	—	13.8	0
21	PPE+NPCI	1.4	8.2	55
22	PPE+NBCI	1.51	7.2	48

## 国際調査報告

PCT/EP 93/01670

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International Application No.	
According to International Patent Classification (IPC) or to Paris Convention Classification and IPC		PCT/EP 93/01670	
Int. Cl. 5 C08G65/48; C08F299/00; C08F293/08			
2. FIELD SEARCHED			
3. RELEVANT DOCUMENTS			
4. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Relevance	Category	Relevance
A	WO.A.8 700 540 (GENERAL ELECTRIC CORP.) 29 January 1987 see page 8, line 17 - line 20	1	
<p>1. General category of the document (1)</p> <p>2. "A" documents relating to the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>3. "B" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>4. "C" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>5. "D" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>6. "E" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>7. "F" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>8. "G" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>9. "H" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>10. "I" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>11. "J" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>12. "K" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>13. "L" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>14. "M" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>15. "N" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>16. "O" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>17. "P" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>18. "Q" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>19. "R" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>20. "S" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>21. "T" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>22. "U" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>23. "V" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>24. "W" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>25. "X" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>26. "Y" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>27. "Z" documents relating to the prior art which is not considered to be of particular relevance</p>			
BY CERTIFICATION		Date of the Report of the International Search	
13 OCTOBER 1993		21. 10. 93	
International Searching Authority		Signature of Authorised Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		Dieter Schöler	

## 国際調査報告

EP 9301670  
SA 76111

This document contains the results of the search conducted by the International Searching Authority. The results are as contained in the European Patent Office (EPO) file on the application. The European Patent Office is not responsible for the accuracy of the information. 13/10/93

Patent document number and date	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
WO-A-8700540	29-01-87	NE-A- 8502116	16-02-87
		AU-B- 602311	11-10-90
		AU-A- 6199686	10-02-87
		EP-A, B 0212363	19-08-87
		JP-A- 63500803	24-03-88
		US-A- 4888197	19-12-89

For more details about this patent, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93